

Кроссовер от обычного к релаксорному сегнетоэлектрическому фазовому переходу в смесевых магнитоэлектрических композитах $(x)\text{Mn}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4 - (1-x)\text{PbZr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47}\text{O}_3$

А.В. Калгин^{1,2}

¹Воронежский государственный технический университет, 394026 Воронеж, Россия
e-mail: kalgin_alexandr@mail.ru

²Воронежский государственный университет, 394006 Воронеж, Россия

Целью работы являлось выявление отличительных особенностей диэлектрических и поляризационных свойств смесевых магнитоэлектрических (МЭ) композитов $(x)\text{Mn}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4 - (1-x)\text{PbZr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47}\text{O}_3$ [далее $(x)\text{MZF} - (1-x)\text{PZT}$] при релаксорном сегнетоэлектрическом фазовом переходе (СФП) от аналогичных свойств композитов при обычном СФП и определение кроссовера от обычного к релаксорному сегнетоэлектрическому фазовому переходу в композитах.

Для определения кроссовера от обычного СФП к релаксорному в $(x)\text{MZF} - (1-x)\text{PZT}$ были проведены измерения диэлектрической проницаемости ϵ' композитов в температурном интервале сегнетоэлектрического фазового перехода (Рис. 1).

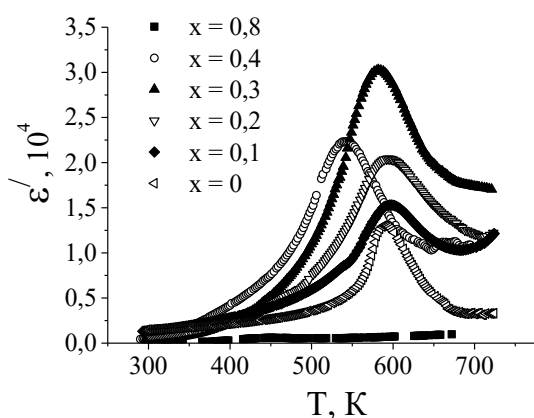


Рисунок 1. Температурные зависимости ϵ' для композитов $(x)\text{MZF} - (1-x)\text{PZT}$ при 2 кГц.

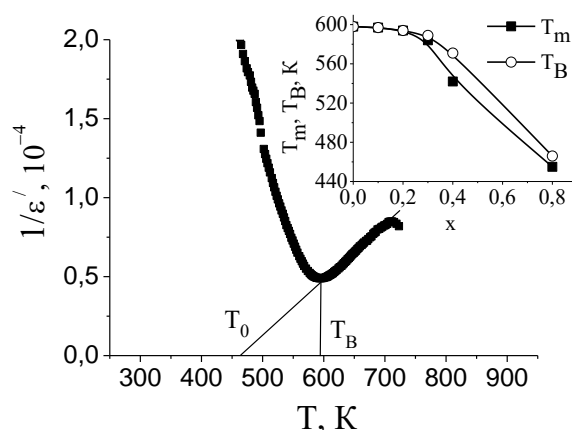


Рисунок 2. Зависимость $1/\epsilon'$ от T для композита $0,2\text{MZF} - 0,8\text{PZT}$ при 2 кГц. Вставка: зависимости T_m и T_B от x для композитов $(x)\text{MZF} - (1-x)\text{PZT}$ при 2 кГц.

Видно, что с увеличением массовой доли MZF в композите максимум на кривой $\epsilon'(T)$ становится более размытым и смещается к низким температурам, что обусловлено замещениями атомов Ti в решетке PZT атомами Fe из решетки MZF в процессе высокотемпературного спекания образцов композитов [1]. В области максимума наблюдается отклонение температурной зависимости обратной диэлектрической проницаемости от закона Кюри-Вейсса (Рис. 2), имеющего следующий вид:

$$\epsilon' = \epsilon_{\infty} + \frac{C_{w+}}{T - T_0}, \quad (1)$$

где ϵ_{∞} – независимая от температуры составляющая диэлектрической проницаемости ϵ' ; C_{w+} – константа Кюри-Вейсса; T_0 – температура Кюри-Вейсса, которая совпадает с точкой Кюри T_C в случае фазового перехода (ФП) 2-го рода и располагается ниже T_C при ФП 1-го рода.

Температура, при которой начинается такое отклонение, называется температурой Бернса T_B . При этой температуре в параэлектрической фазе сегнетоэлектрика PZT, входящего в состав композитов $(x)\text{MZF} - (1-x)\text{PZT}$ возникают полярные нанодомены. Если построить зависимости T_B и температуры пика диэлектрической проницаемости T_m от x , то

при $x = 0,2$ зависимости $T_B(x)$ и $T_m(x)$ пересекаются, то есть $T_B = T_m$ (вставка на Рис. 2). Это означает, что при $x = 0,2$ наблюдается кроссовер от обычного к релаксационному СФП. Об этом же свидетельствуют следующие отличительные особенности диэлектрических и поляризационных свойств композитов с $x > 0,2$ от аналогичных свойств композитов с $x \leq 0,2$ при СФП.

1. Максимум $\varepsilon'(T)$ сильно размыт, а его высота уменьшается и смещается к высоким температурам с частотой измерительного поля f , свидетельствуя о релаксационном поведении композита.

2. В достаточно широком температурном интервале ниже T_B зависимость обратной диэлектрической проницаемости от температуры подчиняется не зависимости, следующей из закона Кюри-Вейсса, а определяется более сложным степенным выражением:

$$\frac{1}{\varepsilon'} = \frac{1}{\varepsilon_m} \left(1 + \frac{(T - T_m)^\gamma}{2\sigma^2} \right), \quad (2)$$

где ε_m – диэлектрическая проницаемость в пике $\varepsilon'(T)$; γ – показатель степени, равный 1 для обычных сегнетоэлектриков и равный 2 для сегнетоэлектриков с сильно размытым ФП; σ – параметр размытия ФП.

3. Поскольку релаксационный пик $\varepsilon'(T)$ наблюдается при условии $2\pi f\tau = 1$, где τ – время релаксации поляризации композита к равновесию, то для каждой T_m можно найти соответствующее ей τ .

Выявлено, что зависимость $\tau(T)$ подчиняется не закону Аррениуса для дебаевских релаксационных процессов, а закону Фогеля-Фулчера (3), о чем говорит тот факт, что экспериментальные точки на зависимости натурального логарифма времени релаксации $\ln \tau$ от обратной температуры $1/(T - T_f)$ удовлетворительно укладываются на прямую линию.

$$\tau = \tau_0 \exp \left[\frac{U}{k(T - T_f)} \right], \quad (3)$$

где τ_0 – предэкспоненциальный множитель, не зависящий от температуры; U – высота энергетического барьера; k – постоянная Больцмана; T_f – температура замораживания системы в стеклоподобное состояние.

4. Так как дисперсия диэлектрической проницаемости композитов $(x)\text{MZF}-(1-x)\text{PZT}$ в температурном интервале СФП обусловлена релаксацией поляризации в локальных полярных областях, а также кинетикой межфазных и доменных границ, то вполне естественной представляется идея для композитов с $x > 0,2$ установить температурные зависимости локального параметра порядка q в температурном интервале СФП, чтобы определить температуры, при которых в них начинает возникать поляризация.

Обнаружено, что q с повышением температуры до ~ 550 К уменьшается практически линейно, а выше ~ 580 К параметр q довольно мал по величине и слабо зависит от температуры вплоть до 598 К, соответствующей температуре Бернса. Таким образом, поляризация начинает возникать не при температуре максимума ε_m , а при температуре Бернса T_B , т.е. температуре, при которой начинается отклонение зависимости $1/\varepsilon'(T)$ от линейной.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РНФ № 17-72-20105.

1. S.A. Gridnev, A.V. Kalgin, *Phys. Stat. Sol. (b)* **247**, 1769 (2010).